

Silicone rubber composition and silicone rubber-processed fabric.

Patent Number: EP0543401, B1

Publication date: 1993-05-26

Inventor(s): FUJIMOTO TETSUO (JP); MATSUMOTO YASUJI (JP)

Applicant(s): TOSHIBA SILICONE (JP)

Requested Patent: JP5140459

Application Number: EP19920119814 19921120

Priority Number(s): JP19910307603 19911122

IPC Classification: C08L83/07; D06M15/643

EC Classification: C08L83/04, D06N3/12F, C08K5/5435, D06M13/513, D06M15/643, D06M15/693

Equivalents: DE69214603D, DE69214603T, HK1006026, JP3268801B2, KR9614565, US5296298

Cited Documents: EP0497349; US4257936; EP0226934; EP0345965

Abstract

A silicone rubber composition comprising (A) 100 parts by weight of a polyorganosiloxane having, per molecule, at least two structural units represented by the following formula: $(R<1>)a(R<2>)bSiO(4-(a+b))/2$ (I) wherein R<1> represents an alkenyl group; R<2> represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group containing no aliphatic unsaturated bonds; a represents 1 or 2; b represents 0, 1, or 2; and a+b represents 1, 2, or 3, (B) a polyorganohydrogensiloxane comprising structural units shown by the following formula: $(R<3>)cHdSiO(4-(c+d))/2$ (II) wherein R<3> represents a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group; c represents 0, 1, or 2; d represents 1 or 2; and c+d represents 1, 2, or 3 and having at least three silicon-bonded hydrogen atoms per molecule, the amount of component (B) being such that the number of silicon-bonded hydrogen atoms in component (B) is from 0.5 to 4.0 per R<1> group in the structural units shown by formula (I) of component (A), (C) from 0.1 to 10 parts by weight of a compound selected from the group consisting of an organosilicon compound having, per molecule, at least one silicon-bonded hydrogen atom and at least one group represented by the following formula: wherein Q<1> and Q<2> each represents a divalent hydrocarbon group; R<4> and R<3> each represents a monovalent hydrocarbon group having from 1 to 4 carbon atoms; and e represents 0 or 1 and an acrylic- or methacrylic-functional silane coupling agent, (D) from 0.1 to 10 parts by weight of an epoxyalkylalkoxysilane represented by the following formula: $X-Q<3>-Si(R<6>)f(OR<7>)3-f$ (IV) wherein Q<3> represents a divalent hydrocarbon group having from 1 to 4 carbon atoms; R<6> and R<7> each represents a monovalent hydrocarbon group having from 1 to 4 carbon atoms; X represents glycidoxyl group or epoxycyclohexyl group; and f represents 0 or 1, (E) from 0 to 5 parts by weight of an aluminum chelate compound, and (F) platinum and/or a platinum compound in an amount of from 1 to 100 ppm of the polyorganosiloxane, component (A), in terms of the amount of platinum atoms.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-140459

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

(51)Int.Cl.
C 08 L 83/07
C 08 K 5/54
C 08 L 83/05

識別記号 L R N L R P

厅内整理番号 8319-4 J 8319-4 J

F I

技術表示箇所

D 06 M 13/ 50

15/ 643

審査請求 未請求 請求項の数3(全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-307603

(22)出願日 平成3年(1991)11月22日

(71)出願人 000221111

東芝シリコーン株式会社

東京都港区六本木6丁目2番31号

(72)発明者 藤本 哲夫

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコーン株式会社内

(72)発明者 松本 安司

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコーン株式会社内

(74)代理人 弁理士 古谷 露 (外3名)

(54)【発明の名称】シリコーンゴム組成物およびシリコーンゴム加工布

(57)【要約】

【目的】接着性および接着耐久性に優れたシリコーンゴム組成物および該組成物で含浸および/またはコーティング加工された合成繊維布を提供する。

【構成】

- (A) 特定のポリオルガノシロキサン、100重量部
- (B) 特定のケイ素原子に結合した水素原子を1分子に少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、所定量
- (C) 特定の有機ケイ素化合物およびアクリルもしくはメタクリル官能性シランカップリング剤から選ばれた化合物、0.1～10重量部
- (D) エポキシアルキルアルコキシシラン、0.1～10重量部
- (E) アルミニウムキレート化合物、0～5重量部および
- (F) 白金および/または白金化合物、白金原子として
- (A) 成分のポリオルガノシロキサンに対して1～100ppmを含有することを特徴とするシリコーンゴム組成物、並びに該組成物を合成繊維布に含浸および/またはコーティングしてなることを特徴とするシリコーンゴム加工

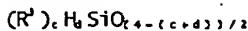
【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 次式、

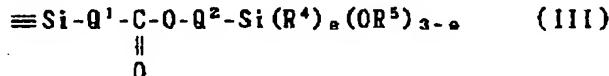


(式中、 R^1 はアルケニル基を表し； R^2 は脂肪族不飽和結合を含まない置換または非置換の1価の炭化水素基を表し； a は1または2を表し； b は0、1または2を表し； $a+b$ は1、2または3を表す)で示される構成単位を1分子中に少なくとも2個有するポリオルガノシロキサン、100重量部

(B) 次式、



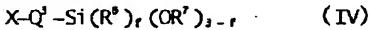
(II)



0

(式中、 Q^1 および Q^2 は2価の炭化水素基を表し； R^1 および R^2 は炭素数1～4の1価の炭化水素基を表し； e は0または1を表す)で示される基を1分子中に少なくとも1個有する有機ケイ素化合物およびアクリルもしくはメタクリル官能性シランカップリング剤から選ばれた化合物、0.1～10重量部

(D) 次式



(式中、 Q^1 は炭素数1～4の2価の炭化水素基を表し； R^6 および R^7 は炭素数1～4の1価の炭化水素基を表し； X はグリシドキシ基またはエポキシシクロヘキシル基を表し； f は0または1を表す)で示されるエポキシアルキルアルコキシラン、0.1～10重量部

(E) アルミニウムキレート化合物、0～5重量部
および

(F) 白金および/または白金化合物、白金原子として
(A) 成分のポリオルガノシロキサンに対して1～100ppm
を含有することを特徴とするシリコーンゴム組成物。

【請求項2】請求項1記載の組成物を合成繊維布に含浸および/またはコーティングしてなることを特徴とするシリコーンゴム加工布。

【請求項3】合成繊維布がナイロン繊維布またはポリエスチル繊維布である請求項2記載のシリコーンゴム加工布。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は自己接着性に優れたシリコーンゴム組成物、並びに該シリコーンゴム組成物を合成繊維布に含浸および/またはコーティングしてなるシリコーンゴム加工布に関する。

【0002】

【発明の技術的背景とその問題点】シリコーンゴムは耐熱性、耐久性、耐候性等に優れるので、これらの性能を要求される用途に広く使用されている。特にビニル基含有ポリオルガノシロキサンとヒドロシリル基含有ポリオルガノシロキサンの間に付加反応によって架橋をもたら

* (式中、 R^1 は置換または非置換の1価の炭化水素基を表し； c は0、1または2を表し； d は1または2を表し； $c+d$ は1、2または3を表す)で示される構成単位からなり、ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジェンシリコキサン、(A)成分の式(I)で示される構成単位中の基 R^1 1個に対してケイ素原子に結合した水素原子の個数が0.5～4.0になるような量

(C) ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に少なくとも1個と、次式

* 【化1】



し、硬化を行う、いわゆる付加反応型シリコーンゴムは、比較的低温加熱で速やかに硬化が進行し、硬化後はシリコーン特有の撥水性、水蒸気透過性を有していることから、繊維コーティング材として使用されている。しかしながら、この種のシリコーンゴムは元来接着性が乏しく、繊維との接着性、密着性に問題があった。これに対し、シリコーンゴムの原料組成物に適当な添加成分を加えることによって、自己接着性付与する試みが成されてきたが、とりわけ、合成繊維布、なかでもナイロン繊維布、ポリエスチル繊維布に対しては十分な接着性、密着性を付与するには至らず、この種のシリコーンゴム加工布が切望されていた。

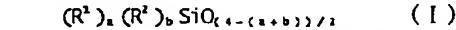
【0003】

【発明の目的】本発明の目的は、接着性および接着耐久性に優れたシリコーンゴム組成物および該組成物で含浸および/またはコーティング加工された合成繊維布を提供することにある。

【0004】

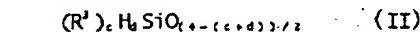
【発明の構成】本発明者等は上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、下記の如き組成からなるシリコーンゴム組成物が所期の性能を有することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は

(A) 次式、



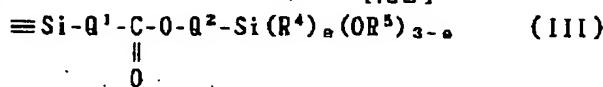
(式中、 R^1 はアルケニル基を表し； R^2 は脂肪族不飽和結合を含まない置換または非置換の1価の炭化水素基を表し； a は1または2を表し； b は0、1または2を表し； $a+b$ は1、2または3を表す)で示される構成単位を1分子中に少なくとも2個有するポリオルガノシロキサン、100重量部

(B) 次式、



(式中、 R^1 は置換または非置換の1価の炭化水素基を表し； c は0、1または2を表し； d は1または2を表し； $c+d$ は1、2または3を表す)で示される構成単位からなり、ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中

に少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジエンシリコサン、(A)成分の式(I)で示される構成単位中の基R¹1個に対してケイ素原子に結合した水素原子の個数が0.5~4.0になるような量



【0006】(式中、Q¹およびQ²は2価の炭化水素基を表し; R⁴およびR⁵は炭素数1~4の1価の炭化水素基を表し; eは0または1を表す)で示される基を1分子中に少なくとも1個有する有機ケイ素化合物およびアクリルもしくはメタクリル官能性シランカップリング剤から選ばれた化合物、0.1~10重量部

(D) 次式

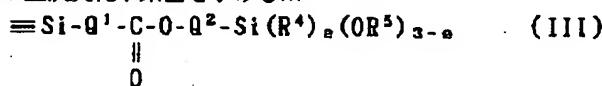


(式中、Q'は炭素数1~4の2価の炭化水素基を表し; R⁶およびR⁷は炭素数1~4の1価の炭化水素基を表し; Xはグリシドキシ基またはエポキシクロヘキシル基を表し; fは0または1を表す)で示されるエポキシアルキルアルコキシシラン、0.1~10重量部

(E) アルミニウムキレート化合物、0~5重量部
および

(F) 白金および/または白金化合物、白金原子として(A)成分のポリオルガノシリコサンに対して1~100ppmを含有することを特徴とするシリコーンゴム組成物、並びに該シリコーンゴム組成物を合成繊維布に含浸および/またはコーティングしてなることを特徴とするシリコーンゴム加工布である。

【0007】本発明で用いる(A)成分のポリオルガノシリコサンは、ケイ素原子に結合したアルケニル基を含有する式(I)で示される構成単位を1分子中に少なくとも2個有するものである。かかるポリオルガノシリコサンとしては、直鎖状もしくは分枝状のいずれも用いることができ、またこれらの混合物を用いることもできる。前記式(I)における基R¹のアルケニル基としては、たとえばビニル基、アリル基、1-ブチニル基、1-ヘキセニル基などを挙げることができるが、合成の容易さや熱安定性などの点からビニル基が最も有利である。基R¹ならびに基R²および基R³以外にケイ素原子に結合可能な有機基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基などのアルキル基; フェニル基のようなアリール基; β-フェニルエチル基、β-フェニルプロピル基のようなアラルキル基を挙げることができ、さらに、クロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などの置換炭化水素基を挙げる※



【0011】(式中、Q¹、Q²、R⁴、R⁵およびeは前述のとおり)で表される基を1分子中に少なくとも1個有す

* (C) ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に少なくとも1個と、次式

【0005】

【化2】

※ことができる。これらの基のうち、合成が容易で、しかも硬化後に良好な物理的性質を保つ上で必要な重合度を与え、かつ硬化前においては低い粘度を与えるという点から、基R¹としてはメチル基が最も好ましい。式(I)で示される構成単位は、ポリオルガノシリコサンの分子鎖末端および分子鎖中のいずれに存在していてもよいが、硬化物に優れた機械的特性を付与するためには少なくとも一方の分子鎖末端に存在することが好ましい。

(A) 成分のポリオルガノシリコサンは、25°Cにおける粘度が100~500,000cPであることが好ましい。

【0008】本発明で用いる(B)成分のポリオルガノハイドロジエンシリコサンは、架橋により組成物を網状化するため、ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に少なくとも3個有していることが必要である。前記式(I)中における基R¹およびこれ以外のケイ素原子に結合可能な有機基としては、前述の(A)成分における基R¹と同様のものを挙げることができるが、合成が容易であるという点から、メチル基であることが最も好ましい。(B)成分は合成の容易さや取り扱いの容易さから25°Cにおける粘度が1~10,000cPであることが好ましい。かかるポリオルガノハイドロジエンシリコサンとしては、直鎖状、分枝状もしくは環状のいずれの構造のものも用いることができ、またこれらの混合物を用いることができる。(B)成分の配合量は、(A)成分中のアルケニル基1個に対し、(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子の個数が0.5~4.0、好ましくは1.0~3.0となるような量である。水素原子の個数が0.5未満である場合は、組成物の硬化が充分に進行せずに、硬化後の組成物の硬さが低くなり、水素原子の個数が4.0を超える場合は硬化後の組成物の機械的性質が低下する。

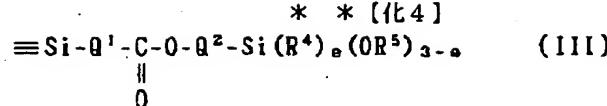
【0009】本発明で用いられる(C)の有機ケイ素化合物は、(D)と併用して本発明のシリコーンゴム組成物に優れた接着性能を付与する、本発明の必須成分である。これはケイ素原子に結合した水素原子を分子中に少なくとも1個有するとともに、さらに、次式

【0010】

【化3】

るもので、通常、シラン誘導体またはポリシリコサン誘導体であるが、合成のしやすさからは、Si-H結合と

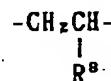
【0012】



【0013】が別個のシロキサン単位に含まれるポリシロキサン骨格をもつものであることが好ましい。 Q^1 は合成の容易さと耐加水分解性から、炭素原子数2個またはそれ以上の炭素鎖から成る炭化水素基、特に一般式

【0014】

【化5】



【0015】(式中、 R^5 は水素原子またはメチル基から選ばれる1価の基を示す)で表されるものが好ましい。また Q^2 は耐加水分解性から、炭素原子数3個またはそれ以上の炭素鎖から成る炭化水素基、特にプロピレン基が好ましい。 R^4 および R^5 としてはメチル基、エチル基、ブロビル基、イソブロビル基、ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基が例示されるが、良好な接着性を与える点では、メチル基およびエチル基が好ましい。このような側鎖を含むシロキサン単位は、分子中の一部Si-H結合にアクリル酸またはメタクリル酸のトリアルコキシジアルコキシシリルプロピルエステルを付加せしめるなどの方法で合成することができる。このような有機ケイ素化合物のシロキサン骨格は、環状でも鎖状でもよく、あるいは両者の混合物でもよいが、合成の容易さから、環状ポリシロキサン骨格をもつものが最も好ましい。環状の場合、合成の容易さから、シロキサン環を形成するケイ素原子の数は3~6個、好ましくは4個のものが用いられる。鎖状の場合分子量が大きいと粘度が高くなつて合成や取扱に不便になるので、シロキサン鎖を形成するケイ素原子は2~20個、好ましくは4~10個のものが用いられる。

【0016】(C) 成分のもう一方であるアクリルもしくはメタクリル官能性シランカップリング剤は、上記有機ケイ素化合物と同様に本発明組成物に接着性を付与するための成分であり、その作用効果は(D) 成分と併用することにより、さらには(D) 成分および(E) 成分と併用することにより著しく向上する。かかる成分としては、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アーメタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、アーアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アーアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシランが例示される。

【0017】(C) 成分の配合量は(A) 成分100重量部に対して0.1~10重量部である。(C) 成分の配合量が0.1重量部未満であるとゴム状弾性体が自己接着性に欠けたものとなり、10重量部を超えるとゴム状弾性体の弾性が低下する。

低下する。

【0018】本発明で用いられる(D) 成分は、一般式(IV)で示されるエポキシアルキルアルコキシランであり、この(D) 成分は接着性向上成分である。この一般式(IV)中の Q^1 の炭素数1~4の2価の炭化水素基としては、炭素数1~4のアルキレン基が好ましい。 R^6 および R^7 の炭素数1~4の1価の炭化水素基としては、炭素数1~4のアルキル基が好ましい。(D) 成分としては、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランおよび3,4-エポキシシクロヘキシルエチルメチルジメトキシシランを例示することができる。(D) 成分の配合量は、(A) 成分100重量部に対して0.1~10重量部である。(D) 成分の配合量が0.1重量部未満であるとゴム状弾性体が自己接着性に欠けたものとなり、10重量部を超えるとゴム状弾性体の弾性が低下する。

【0019】本発明で用いられる(E) 成分はアルミニウムキレート化合物であり、前記(C)、(D) 成分との併用により、接着性をより強固にする。(E) 成分としては、アルミニウムエチルアセトアセテートジソブロビート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネット)およびアルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネットを例示することができる。(E) 成分の配合量は、(A) 成分100重量部に対して0~5重量部である。(E) 成分の配合量が5重量部を超えるとゴム状弾性体の弾性が低下する。

【0020】本発明で用いられる(F) 成分の白金および/または白金化合物は、(A) 成分のアルケニル基と(B) 成分のヒドロシリル基との間の付加反応を促進する触媒であり、白金の単体、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アルコール錯体、白金配位化合物などが例示される。(F) 成分の使用量は(A) 成分に対し、白金原子の量で1~100ppmの範囲である。1ppm未満では本発明の効果が奏せられず、また100ppmを超えると特に硬化速度の向上などが期待できない。

【0021】本発明のシリコーンゴム組成物は、必要に応じて、充填剤を随时付加的に配合してもよく、また目的に応じて溶剤を併用したり、本発明の効果を損わない範囲で他のポリオルガノシロキサンを併用してもよい。このような付随的添加物としては、通常、煙霧質シリカ、沈降法シリカ、石英粉末、けいそう土、ガラスピース、トルエン、ヘキサン、ポリジメチルシロキサン等が例示される。

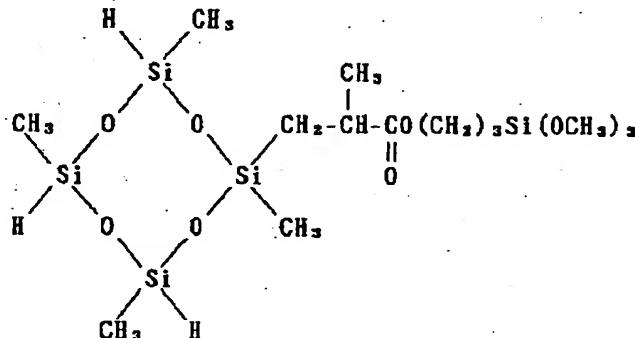
【0022】本発明のシリコーンゴム加工布は、前記

(A), (B), (C), (D), (E) および(F)からなるシリコーンゴム組成物を合成繊維布に含浸および/またはコーティングしてなるものであり、合成繊維布としては、ナイロン繊維布、ポリエステル繊維布、ポリウレタン繊維布、ガラス繊維布、アラミド繊維布などがあげられ、特に今まで十分な接着性、密着性を付与しえなかつたナイロン繊維布、ポリエステル繊維布に対して有用である。本発明のシリコーンゴム加工布は、上記シリコーンゴム組成物を合成繊維布に含浸および/またはコーティング後、加熱硬化することにより容易に得ることができる。この際、シリコーンゴム組成物には必要に応じて、トルエン、キシレンなどの溶剤を配合し、ナイフコータ、ドクタコータ、リバースロールコータなどのコーティング方式で、合成繊維に加工する方法が用いられる。

【0023】

【発明の効果】本発明のシリコーンゴム組成物は自己接着性に優れているので種々の用途に好適に利用され、特に該組成物を合成繊維に含浸および/またはコーティングしてなるシリコーンゴム加工布は、シリコーンゴムと合成繊維の接着性が優れているため、各種スポーツウェア、エアバッグ布などの用途として有用である。*

有機ケイ素化合物A:



【0027】実施例2～4

実施例1において(C)、(D) および(E) 成分として表1に示す化合物を用いて本発明組成物2～4を調製した。このものを50mm×25mm×2 mmの各種プラスチック樹脂の2枚の板の間に流し込んだ後、100 °Cで30分間加熱することによって硬化せしめ、剪断接着力および凝集破壊率を測定したところ、表1に示すような結果を得た。40

*【0024】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を更に具体的に説明する。尚、実施例において部は重量部を表す。

【0025】実施例1

25°Cにおける粘度5000cPの両末端ジメチルビニル基閉塞のポリジメチルシロキサン 100部、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と SiO_2 単位から成り、ケイ素原子に結合した水素原子を0.98重量%含有し、25°Cにおける粘度20cPのポリメチルハイドロジエンシロキサン3部、粒径2 μの石英粉末50部、下記の有機ケイ素化合物A 2部、マーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン2部、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネット0.3部および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(白金として上記ポリジメチルシロキサンに対して)20ppmを混合して均一に分散せしめて本発明組成物1を調製した。このものを50mm×25mm×2 mmの6-ナイロン樹脂の2枚の板の間に流し込んだ後、70°Cで6時間加熱することによって硬化せしめ、剪断接着力および凝集破壊率を測定したところ、表1に示すような結果を得た。

【0026】

【化6】

比較例1～2

実施例1において(C)、(D) および(E) 成分を表2の如く除いた比較組成物1～2を調製し、各種プラスチック樹脂に対する剪断接着力および凝集破壊率を測定したところ、表2に示すような結果を得た。

【0028】

【表1】

実施例						
	1	2	3	4		
(1) 成分、 添加部数	有機ケイ素化合物A、 2部	有機ケイ素化合物A、 4部	有機ケイ素化合物A、 6部	有機ケイ素化合物A、 6部		
(2) 成分、 添加部数	アーチグリシドキシプロビル トリメトキシシラン、 2部	アーチグリシドキシプロビル トリメトキシシラン、 4部	3,4-エボキシシクロヘキシル エチルトリメトキシシラン、 6部	3,4-エボキシシクロヘキシル エチルトリメトキシシラン、 6部		
(3) 成分、 添加部数	アルミニウムトリス(エチルアセト酸エチル) セチートモノアセチルアセトネット、 0.3部	アルミニウムトリス(エチルアセト酸エチル) セチートモノアセチルアセトネット、 1部	アルミニウムトリス(エチルアセト酸エチル) セチートモノアセチルアセトネット、 2部	アルミニウムトリス(エチルアセト酸エチル) セチートモノアセチルアセトネット、 2部		
アラスチック 樹脂	6-ナトリウム樹脂 6-ナトリウム樹脂	6-ナトリウム樹脂 7-エトキシ樹脂	エチル 樹脂 樹脂 樹脂	6-ナトリウム 樹脂 樹脂 樹脂	6-ナトリウム 樹脂 樹脂 樹脂	エチル 樹脂 樹脂 樹脂
剪断接着力, kgf/cm ²	19.8	18.6	19.2	22.6	20.8	18.0
凝聚被覆率, %	100	100	100	100	100	100

【0029】

【表2】

	比 較 例	
	1	2
(C) 成分、 添加部数	—	有機ケイ素化合物A、 2部
(D) 成分、 添加部数	マークリシドキシプロビル トリメトキシシラン、 2部	—
(E) 成分、 添加部数	アルミニウムビスエチルア セテートモノアセチルアセ トネット、 0.3部	—
プラスチック 樹脂	6-ナイロン樹脂	6-ナイロン樹脂 6,6-ナイロン樹脂 フェノール樹脂 エボキシ樹脂
剪断接着力、 kgf/cm ²	4.3	4.6 4.9 11.0 10.6
凝集破壊率、 %	30	60 60 100 100

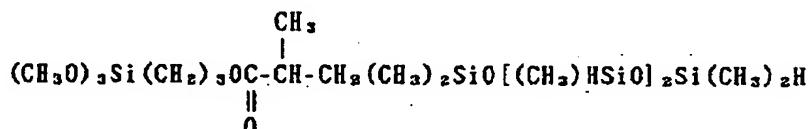
【0030】実施例5

25°Cにおける粘度20000cPの両末端ジメチルビニル基閉塞のポリジメチルシロキサン100部、両末端がトリメチルシリル基で閉塞されたケイ素原子に結合した水素含有量が0.88重量%であって25°Cにおける粘度30cPの直鎖状ポリメチルハイドロジェンシロキサン2部、煙霧質シリカ10部、下記の有機ケイ素化合物B 5部、マークリシドキシプロビルトリメトキシシラン1部、アルミニウムビスエチルアセテートモノアセチルアセトネット2*

30

【0031】
【化7】

有機ケイ素化合物B:



【0032】比較例3

実施例5においてマークリシドキシプロビルトリメトキシシランを除いた以外は、同様な方法で比較組成物3をつくり、剪断接着力を測定したところ8.4kgf/cm²、凝集破壊率70%であった。

【0033】実施例6

25°Cにおける粘度3000cPの両末端ジメチルビニル基閉塞のポリジメチルシロキサン100部、両末端がトリメチルシリル基で閉塞され、ケイ素原子に結合した水素含有量が0.85重量%であって25°Cにおける粘度25cPの直鎖状ポリメチルハイドロジェンシロキサン3部、煙霧質シリカ2部、マークリシドキシプロビルトリメトキシシラン5部、マークリシドキシプロビルトリメトキシシラン5

部、アルミニウムビスエチルアセテートモノアセチルアセトネット1部および塩化白金酸のイソプロビルアルコール溶液(白金として上記ポリジメチルシロキサンに対して)10ppmを混合して均一に分散せしめて本発明組成物6を調製した。このものを50mm×25mm×2mmの6-ナイロン樹脂の2枚の板の間に流し込んだ後、120°Cで20分加熱することによって硬化せしめ剪断接着力を測定したところ22.3kgf/cm²、凝集破壊率100%であった。

【0034】実施例7~9

実施例6において(C)、(D)および(E)成分として表3に示す化合物を用いて本発明組成物7~9を調製した。このものを50mm×25mm×2mmの各種プラスチック樹脂の

2枚の板の間に流し込んだ後、100 °Cで30分間加熱することによって硬化せしめ、剪断接着力および凝集破壊率を測定したところ表3に示すような結果を得た。

【0035】比較例4～5

実施例6において(C)、(D)および(E)成分を表4の如*

*く除いた比較組成物4～5を調製し、各種プラスチック樹脂に対する剪断接着力および凝集破壊率を測定したところ、表4に示すような結果を得た。

【0036】

【表3】

		実施例					
		6	7	8	9		
(C) 成分、 添加部数	アーメタクリキシプロピルトリメトキシシラン、 5部	アーメタクリキシプロピルトリメトキシシラン、 2部	アーメタクリキシプロピルトリメトキシシラン、 7部	アーメタクリキシプロピルトリメトキシシラン、 3部			
(D) 成分、 添加部数	アーフリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 5部	アーフリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 2部	アーフリシドキシプロピルメチルトリメトキシシラン、 3部	アーフリシドキシプロピルメチルトリメトキシシラン、 7部			
(E) 成分、 添加部数	アルミニウムトリス(エチルアセトアセトネット)、 1部	アルミニウムトリス(エチルアセトアセトネット)、 0.2部	アルミニウムトリス(エチルアセトアセトネット)、 2部	アルミニウムトリス(エチルアセトアセトネット)、 3部			
プラスチック 樹脂	6-ナフチル樹脂	6-ナフチル樹脂	6-ナフチル樹脂	6-ナフチル樹脂	6-ナフチル樹脂	6-ナフチル樹脂	6-ナフチル樹脂
剪断接着力、 kgf/cm ²	16.4	15.5	16.4	18.8	18.2	15.2	15.8
凝集破壊率、 %	100	100	100	100	100	100	100

【0037】

【表4】

	比 較 例	
	4	5
(C) 成分、 添加部数	—	ターメタクリロキシプロピルト リメトキシシラン 3部
(D) 成分、 添加部数	ターグリシドキシプロピル トリメトキシシラン 5部	—
(E) 成分、 添加部数	アルミニウムビスエチルア セテートモノアセチルアセ トネート 1部	—
プラスチック 樹脂	6-ナイロン樹脂	6-ナイロン 樹脂 6,6-ナイ ロン樹脂 フェノール 樹脂 エチシ 樹脂
剪断接着力、 kgf/cm ²	3.8	3.1 2.9 6.5 6.3
凝集破壊率、 %	40	30 30 60 60

【0038】実施例10

25°Cにおける粘度30000cPの両末端ジメチルビニル基閉塞のポリジメチルシロキサン100部、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と SiO_2 単位から成り、ケイ素原子に結合した水素原子を1.01重量%含有し、25°Cにおける粘度20cPのポリメチルハイドロジエンシロキサン2部、粒径5μの石英粉末80部、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン2部、ターグリシドキシプロピルトリメトキシシラン4部、アルミニウムビスエチルアセテートモノアセチルアセトネート0.5部および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(白金としてベースオイルに対して)30ppmを混合して均一に分散せしめて本発明組成物10を調製した。

【0039】このものを50mm×25mm×2mmの6,6-ナイロン樹脂の2枚の板の間に流し込んだ後、100°Cで30分加熱することによって硬化せしめ剪断接着力を測定したところ15.7kgf/cm²、凝集破壊率100%であった。

【0040】比較例6

実施例10においてターグリシドキシプロピルトリメトキシシランを除いた以外は同様な方法で比較組成物6を作り、剪断接着力を測定したところ6.2kgf/cm²、凝集破壊率30%であった。

【0041】実施例11

25°Cにおける粘度25000cPの両末端ジメチルビニル基閉塞のポリジメチルシロキサン100部、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と SiO_2 単位から成り、ケイ素原子に結合した水素原子を1.01重量%含有し、25°Cにおける粘度23cPのポリメチルハイドロジエンシロキサン2.5部、粒径2μの石英粉

末40部、前記の有機ケイ素化合物A 2部、ターグリシドキシプロピルトリメトキシシラン2部、アルミニウムビスエチルアセテートモノアセチルアセトネート0.2部および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(白金としてベースオイルに対して)20ppmを混合して均一に分散せしめて本発明組成物11を調製した。このものを表5に示す、各種合成繊維からなる基布(20mm×20mm)の2枚の間に流し込んだ後、100°Cで30分加熱することによって硬化せしめ、JIS K 6328(5・3・7箇条)に準じ剥離試験を行い、密着強さを測定した。結果を表5に示す。また本発明組成物11にトルエンを粘度が6000cPとなるように配合した後、表5に示す、各種合成繊維からなる基布に、ナイフコータを用い、コーティング膜厚20μとなるようにコートしたのち、150°Cで5分加熱硬化し、シリコーンゴム加工布を得た。このものをJIS K 6328(5・3・8箇条)に準じ、もみ試験(無荷重1000回実施)を行い、シリコーンゴムと基布のはがれ状態を観察した。結果を表5に示す。

【0042】実施例12~14

実施例11において(C)、(D)および(E)成分として表5に示す化合物を用いて、本発明組成物12~14を調製し、各種合成繊維からなる基布とコーティング加工し、実施例11と同様に、剥離試験ともみ試験を行った。結果を表5に示す。

【0043】比較例7~9

実施例11において(C)、(D)および(E)成分を表6の如く除いた比較組成物7~9を調製し、各種合成繊維からなる基布とコーティング加工し、実施例11と同様に、剥

離試験ともみ試験を行った。結果を表6に示す。

【0044】

*【表5】

*

		実施例			
		11	12	13	14
(C) 成分、 添加部数	有機ケイ素化合物A、 2部	有機ケイ素化合物A、 8部	有機ケイ素化合物A、 1部	有機ケイ素化合物A、 5部	
(D) 成分、 添加部数	アグリシドキシプロピルトリメトキシジラン、 2部	アグリシドキシプロピルトリメトキシジラン、 1部	3.4-エボボキシシクロヘキシルエチルトリメトキシジラン、 7部	アグリシドキシプロピルメチルジメトキシジラン、 7部	5部
(E) 成分、 添加部数	アルミニウムトリス(エチルアセト酸テート)、 0.2部	アルミニウムトリス(エチルアセト酸テート)、 0.2部	アルミニウムトリス(エチルアセト酸テート)、 1部	アルミニウムトリス(エチルアセト酸テート)、 1部	
合成繊維 基布	6.6-ナイロン 繊維布	ポリエスチル 繊維布	アクリル 繊維布	6.6-ナイロン 繊維布	アクリル 繊維布
密着力、(n% 方向) kg/cm	2.4	2.6	1.3	2.3	2.5
もみ試験	1000回 後異常 なし	→	→	→	→

【0045】

【表6】

		比 較 例					
		7	8	9			
(C) 成分、 添加量		—	—	有機ケイ素化合物A、 5部			
(D) 成分、 添加量		—	アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 1部				
(E) 成分、 添加量		—	アルミニウムビスエチルアセトアセチルアセチルアセトネット、 0.2部				
合成繊維基布	6-ナイロン 繊維布	ポリエチル スチル 繊維布	ガラス 繊維布	アクリ ル繊維 布	6-ナイロン イロイロ 繊維布	ポリエチル スチル 繊維布	アクリ ル繊維 布
密着力(はり糸 方向) kgf/cm	0.1 以下	0.1 以下	0.2	0.5	0.3	0.8	0.7
もみ試験	100回 でゴム がはが れ	100回 でゴム がはが れ	200回 でゴム がはが れ	300回 でゴム がはが れ	700回 でゴム がはが れ	200回 でゴム がはが れ	700回 でゴム がはが れ
							500回 でゴム がはが れ

【0046】実施例15

25°Cにおける粘度3000cPの両末端ジメチルビニル基閉塞のポリジメチルシロキサン100部、両末端がトリメチルシリル基で閉塞されケイ素原子に結合した水素含有量が0.90重量%であって、25°Cにおける粘度21cPの直鎖状ボリメチルハイドロジェンシロキサン3部、煙霧質シリカ10部、前記の有機ケイ素化合物B5部、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン2部、アルミニウムビスエチルアセトアセチルアセトネットモノアセチルアセトネット2部および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(白金として上記ポリジメチルシロキサンに対して)10ppmを混合して均一に分散せしめて本発明組成物12を調製した。このものをナイフコータを用い、6-ナイロン繊維

40

50

50

からなる基布に、コーティング膜厚40μとなるようにコートした後、170°Cで3分加熱硬化し、シリコーンゴム加工布を得た。このものを実施例11と同様にもみ試験を行ったところ、1000回後も異常がみられなかった。

【0047】比較例10

実施例15においてアーグリシドキシプロピルトリメトキシシランを除いた以外は同様な方法でシリコーンゴム加工布をつくり、もみ試験を行ったところ、600回めでゴムと6-ナイロン繊維布とで剥離がみられた。

【0048】実施例16

25°Cにおける粘度10000cPの両末端ジメチルビニル基閉塞のポリジメチルシロキサン100部、両末端がトリメチルシリル基で閉塞され、ケイ素原子に結合した水素含有

量が0.90重量%であって、25°Cにおける粘度20cPの直鎖状ポリメチルハイドロジェンシロキサン2部、煙霧質シリカ15部、ヤーメタクリロキシプロビルトリメトキシシラン3部、ヤーグリシドキシプロビルトリメトキシシラン3部、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネット0.2部および塩化白金酸のイソブロビルアルコール溶液(白金として上記ポリジメチルシリコサンに対して)20ppmを混合して均一に分散せしめて本発明組成物16を調製した。このものを、表7に示す各種合成繊維からなる基布(20mm×200mm)の2枚の間に流し込んだ後、120°Cで20分加熱することによって硬化せしめ、JIS K 6328(5・3・7箇条)に準じ剥離試験を行い、密着強さを測定した。結果を表7に示す。また、本発明組成物16にトルエンを粘度が10000cPとなるように配合したのち、表7に示す各種合成繊維からなる基布に、ナイフコータを用い、コーティング膜厚30μとなるようにコートしたのち、120°Cで20分加熱硬化し、

シリコーンゴム加工布を得た。このものをJIS K 6328(5・3・8箇条)に準じ、もみ試験(無荷重1000回実施)を行ない、シリコーンゴムと基布のはがれ状態を観察した。結果を表7に示す。

【0049】実施例17~19

実施例16において(C)、(D)および(E)成分として表7に示す化合物を用いて、本発明組成物17~19を調製し、各種合成繊維からなる基布をコーティング加工し、実施例16と同様に、剥離試験ともみ試験を行った。結果を表7に示す。

【0050】比較例11~13

実施例16において(C)、(D)および(E)成分を表8の如く除いた比較組成物11~13を調製し、各種合成繊維からなる基布とコーティング加工し、実施例16と同様に、剥離試験ともみ試験を行った。結果を表8に示す。

【0051】

【表7】

	実施例	16	17	18	19
(C) 成分、 添加部数	アーメタクリロキシプロピルトリ メトキシシラン	アーアクリロキシプロピルトリ メトキシシラン	アーメタクリロキシプロピルトリ エトキシシラン	アーメタクリロキシプロピルトリ メトキシシラン	アーメタクリロキシプロピルトリ メトキシシラン
(D) 成分、 添加部数	アーフリシドキシプロピルトリメ トキシシラン、 ジメトキシシラン、 3部	アーフリシドキシプロピルメチル メトキシシラン、 3部	3,4-エボキシシクロヘキシルエ チルトリメトキシシラン、 7部	アーフリシドキシプロピルトリメ トキシシラン、 5部	アーフリシドキシプロピルトリメ トキシシラン、 5部
(E) 成分、 添加部数	アルミニウムトリス(アセチルア セトネート)、 セテートモノアセチルアセトネ ト、 0.2部	アルミニウムトリス(アセチルア セトネート)、 セテートモノアセチルアセトネ ト、 0.2部	アルミニウムトリス(アセチルア セトネート)、 セテートモノアセチルアセトネ ト、 0.2部	アルミニウムトリス(アセチルア セトネート)、 セテートモノアセチルアセトネ ト、 0.2部	アルミニウムトリス(アセチルア セトネート)、 セテートモノアセチルアセトネ ト、 0.2部
合計繊維 基布	6.6-ナ イロン 繊維布	ポリエ スチル 繊維布	アクリ ル繊維 布	ガラス 繊維布	アクリ ル繊維 布
接着力、(25℃ 方向) kgf/cm	1.8	2.2	1.1	1.0	2.0
もみ試験	1000回 後異常 なし	←	←	←	←

		比 較 例			
		11	12	13	14
(C) 成分、 添加部数	—	—	—	アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 7部	アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 7部
(D) 成分、 添加部数	—	—	アーメタクリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 7部	—	アーメタクリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 7部
(E) 成分、 添加部数	—	—	アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセチルアセトネート、 0.5部	—	アルミニウムビスエチルアセトアセチルアセチルアセトネート、 0.5部
合成繊維基布	6,6-ナイロン 繊維布	ポリエチル 繊維布	アクリル 繊維布	ガラス 繊維布	アクリル 繊維布
接着力(往復 方向) kgf/cm ²	0.1 以下	0.1 以下	0.6	0.2	0.4
もみ試験	100回 でゴム がはがれ	100回 でゴム がはがれ	500回 でゴム がはがれ	400回 でゴム がはがれ	700回 でゴム がはがれ
				200回 でゴム がはがれ	200回 でゴム がはがれ
				700回 でゴム がはがれ	700回 でゴム がはがれ
				400回 でゴム がはがれ	400回 でゴム がはがれ

【0053】実施例20

25°Cにおける粘度2000cPの両末端ジメチルビニル基閉塞のポリジメチルシロキサン100部、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1.5}$ 単位と SiO_2 単位から成り、ケイ素原子に結合した水素原子を0.98重量%含み、25°Cにおける粘度30cPのポリメチルハイドロジェンシロキサン2部、粒径5μの石英粉末10部、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン2部、アーメタクリシドキシプロピルトリエトキシシラン3部、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート0.5部および塩化白金酸のイソプロピルアル

コール溶液(白金として上記ポリジメチルシロキサンに対して)40ppmを混合して均一に分散せしめて、本発明組成物20を調製した。このものをナイフコータ用い、6-ナイロン繊維からなる基布に、コーティング膜厚20μとなるようにコートした後、150°Cで5分加熱硬化し、シリコーンゴム加工布を得た。このものを実施例11と同様に、もみ試験を行ったところ1000回後も異常がみられなかった。

【0054】比較例14

実施例20においてアーメタクリシドキシプロピルトリエトキ

シシランを除いた以外は、同様な方法でシリコーンゴム *ゴムと6-ナイロン繊維布とで剥離がみられた。
加工布をつくり、もみ試験を行ったところ、500回めで*

フロントページの続き

(51) Int.Cl.
D-0 6 M 13/513
15/643

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所